

WO 2004/042757 A1



[JP/JP]; 〒300-0332 茨城県 稲敷郡阿見町 中央八丁目  
3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 宇恵 誠  
(UE, Makoto) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県 稲敷郡阿見  
町 中央八丁目 3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki  
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(74) 代理人: 浜田 治雄 (HAMADA, Haruo); 〒107-0062 東  
京都 港区 南青山 3丁目 4番 12号 知恵の館 Tokyo  
(JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いているの  
で、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供するこ  
とができる。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

1

## 明細書

## 電解コンデンサ

## 5 技術分野

この発明は電解コンデンサ、特に、低インピーダンス特性、および高耐電圧特性を有する電解コンデンサに関する。

## 背景技術

- 10 電解コンデンサは、一般的には図1に示すような構造からなる。すなわち、帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔2と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔3とを、マニラ紙等からなるセパレータ11を介して巻回してコンデンサ素子15を形成する。そして、このコンデンサ素子1は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケース10に収納する。外装ケース10の開口部には弾性ゴムからなる封口体9を装着し、絞り加工により外装ケース10を密封している。
- 20 陽極電極箔2、陰極電極箔3には、図2に示すように、それぞれ両極の電極を外部に引き出すための電極引出し手段であるリード線4、5がステッチ、超音波溶接等の手段により接続されている。それぞれの電極引出し手段であるリード線4、5は、アルミニウムからなる丸棒部6と、両極電極箔2、3に当接する接続部7からなり、さらに丸棒部6の先端には、半田付け可能な金属からなる外部接続部8が25 溶接等の手段で固着されている。
- ここで、コンデンサ素子に含浸される高電導率を有する電解コンデンサ駆動用の電

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

2

解液として、 $\gamma$ -ブチロラク톤を主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩を溶解させたものが用いられている。（特開平08-321440号公報及び特開平08-321441号公報参照）。

しかしながら、近年、電子情報機器はデジタル化され、さらにこれらの電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化が進んでいる。これに伴って、周辺回路の電子部品の消費電力の増大化が進み、それに伴うリップル電流の増大化が著しく、この回路に用いる電解コンデンサには、低インピーダンス特性が要求される。

また、特に車載の分野では、自動車性能の高機能化に伴って、前述の低インピーダンス特性に対する要求が高い。ところで、車載用回路の駆動電圧は14Vであるが、消費電力の増大にともなって42Vへと進展しつつあり、このような駆動電圧に対応するには電解コンデンサの耐電圧特性は28V、84V以上が必要である。

さらに、この分野では高温使用の要求があり、電解コンデンサには高温寿命特性が要求される。

ところが、前記の電解コンデンサでは、このような低インピーダンス特性に対応することができず、また、耐電圧も30Vが限界で、28Vには対応できるものの、84V以上というような高耐電圧の要求には答えることができなかった。また、封口体9の陰極引出し用のリード線5のための貫通孔から電解液が漏液しやすいという傾向があり、電解液が漏液するために電解コンデンサの静電容量の低下等の電気的特性の悪化を招き、結果として電解コンデンサとしての寿命が短いものになってしまう欠点があった。

以上、小型の電解コンデンサの問題点について述べたが、大型の電解コンデンサについても同様の問題があった。すなわち、図3に示すような電解コンデンサにおいて、陰極側のリベット15の封口部材13との接触部分から漏液が発生するとい

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

3

う問題点があった。

そこで、本発明は、低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することを目的とする。

5

#### 発明の開示

本発明の第一の電解コンデンサは、陽極引き出し手段を備えた陽極電極箔と、陰極引出し手段を備えた陰極電極箔とを、セパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ陰極引出し手段の封口体との接触部分に、セラミックスコーティング層を形成することを特徴とする。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は電解コンデンサの構造を示す内部断面図であり、図2はコンデンサ素子の構造を示す分解斜視図であり、図3は大型の電解コンデンサの構造を示す内部断面図である。

15

#### 発明を実施するための最良の形態

アルミニウム電解コンデンサの構造は図1、図2に示すように、従来と同じ構造をとっている。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と、陰極電極箔3をセパレータ1を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し手段及び陰極引出し手段である、リード線4、リード線5がそれぞれ接続されている。これらのリード線4、リード線5は、それぞれの箔と接続する接続部7と接続部7と連続した丸棒部6、及び丸棒部6に溶接された外部接続部8より構成されている。なお、それぞれの箔とリード線はステッチ法や超音波溶接等

20

25

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

4

により機械的に接続されている。陽極電極箔2は、純度99%以上のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、ホウ酸アンモニウムあるいはアジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

- 5     そして、電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口端部に、リード線4、5を導出する貫通孔を有する封口体9を挿入し、さらに外装ケース10の端部を加締めることにより電解コンデンサの封口を行う。

- 10    そして、本発明においては、電極引出し手段を作成するに際し、まず、断続的にプレス加工したアルミニウム線材を、所定の寸法に裁断して形成した丸棒部6および平坦部7からなるアルミニウム導体を作成し、その後に化成処理を行って、表面に陽極酸化皮膜を形成する。その後に、このアルミニウム導体の端面に、CP線からなる外部接続部8を溶接して、リード線4、5を構成する。

- 15    ここで、陰極引出し手段となるアルミニウム導体については、セラミックスコーティングを行う。すなわち、上記のように表面に陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム導体の丸棒部6に、金属アルコキシド系セラミックスからなるコーティング剤を吐出、コートし、その後熱処理し、次いで再度前記コーティング剤を吐出、コートした後、再び熱処理することにより、アルミニウム導体上にコーティング層を形成する。

- 20    金属アルコキシ系セラミックスに用いるセラミックスとしては、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $H_3BO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 等が挙げられる。なお、ここで用いられるセラミックスとしては、コーティング特性を考慮すると、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ の中から選ばれた一種又は二種以上であることが好ましく、さらに、強度を考慮すると、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ からなる混合物を用いることが好ましい。
- 25

また、コーティング方法として、丸棒部6をコーティング剤に浸漬してコーティ

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

5

ングする方法もある。すなわち、アルミニウム導体をコーティング剤に浸漬し、その後熱処理し、次いで再度前記コーティング剤に浸漬した後、再び熱処理することにより、アルミニウム導体上にコーティング層を形成する。その後、平坦部7をメタノール溶液中に浸漬し、超音波等によってコーティング層を除去し、丸棒部6

5 にのみセラミックスコーティング層を残存させる方法である。しかしながら、この方法では、コーティング層を除去する際の調整が容易ではなく、丸棒部に精度良くコーティング層を形成するには、前述した吐出、コートによる方法の方がのぞましい。

上記のように作成したリード線4、5の平坦部7を、電極箔2、3にステッチ法

10 や超音波溶接等により機械的に接続する。ここで、リード線5を陰極電極箔3に接続した後に、セラミックスコーティングを行う方法もあるが、コーティング精度を考慮すると、セラミックスコーティング層は、コンデンサ製造工程の前に予め形成することが好ましい。さらに、十分な漏液防止効果を得るためには、リード線5の少なくとも丸棒部6に形成されていなければならない。

15 本発明に用いる電解コンデンサ用電解液は、四弗化アルミニウム塩を含有している。

四弗化アルミニウム塩は四弗化アルミニウムをアニオン成分とする塩であるが、この塩としてはアンモニウム塩、アミン塩、4級アンモニウム塩、または四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。アミン塩を

20 構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等）があげられる。また、

25 第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピ

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

6

ルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等)、ピリジウム(1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1, 3-ジエチルピリジウム等)が挙げられる。

さらに、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩においては、カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物(1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-1-メチルイミダゾール、1, 2-ジエチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, 2-ジメチル-5(4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等)、ベンゾイミダゾール化合物(1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5(6)-ニトロベンゾイミダゾール等)、2-イミダゾリン環を有する化合物(1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等)、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物(1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザピシクロ[5, 4, 0]-ウンデセン-7, 1, 5-ジアザピシクロ[4, 3, 0]ノネン-5等)等である。

本発明の電解液に用いる溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール類(エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノー

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

7

ル、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等)などが挙げられる。

- 5 また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系(N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等)、
- 10 ラクトン類( $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等)、
- スルホラン系(スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン等)、環状アミド系(N-メチル-2-ピロリドン等)、カーボネイト類(エチルボネイト、プロピレンカーボネイト、イソブチレンカーボネイト等)、ニトリル系(アセトニトリル等)、スルホキシド系(ジメチルスルホキシド等)、2-イミダゾリジノン系[1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3-ジメチル-
- 15 2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(n-プロピル)-2-イミダゾリジノン等)、1, 3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン等)]などが代表として、挙げられる。なかでも、 $\gamma$ -ブチロラクトンを用いるとインピーダンス特性が向上するので好ましく、スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホランを用いると高温特性が向上するので好ましく、エチレングリコールを用いると耐電圧特性が向上するので好ましい。
- 20

- ここで、 $\gamma$ -ブチロラクトンを溶媒として用い、四級化環状アミジニウム塩を溶質とした電解液においては、寿命試験中に封口体9とリード線の丸棒部6の間から電解液が漏れるという問題を有していたが、本発明の電解コンデンサにおいては、
- 25 この漏液は発生しない。すりわち、通常は電解コンデンサの陰極リード線5の自然浸漬電位の方が陰極電極箔3の自然浸漬電位よりも負な電位を示すので、直流負荷



WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

状態においては、陰極リード線に陰極電極箔よりも多くのカソード電流が流れることになる。また、無負荷で放置した場合は、陰極リード線と陰極電極箔とで局部電池が構成されて、陰極リード線にカソード電流が流れることになる。このように、負荷、無負荷、双方の場合において、陰極リード線にカソード電流が流れることになり、その結果、陰極リード線の丸棒部6と接続部7の電解液界面部分で水酸イオンが生成する。

そして、このようにして生成した水酸イオンは、四級化環状アミジニウムと反応し、四級化環状アミジニウムが開環して、二級アミンとなる。一方、水酸イオンが発生すると、溶媒である $\gamma$ -ブチロラクトンもこの水酸イオンと反応して、 $\gamma$ -ヒドロキシ酪酸を生成し、pHが低下する。このようにpHが低下すると、四級化環状アミジニウムが開環して生成された、二級アミンが開環して、再び四級化環状アミジニウム塩が生成され、この四級化環状アミジニウム塩には揮発性はなく、吸湿性も高いので、陰極リード線の丸棒部と封口体の間に再生成した四級化環状アミジニウム塩は、吸湿して漏液状態となる。

しかしながら、本発明では、かつ陰極引出し手段の封口体との接触部分に、セラミックスコーティング層を形成し、溶質として四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩を用いている。そのため、陰極引出し手段に流れる電流を抑制するため、陰極引出し手段の近傍における水酸イオンの生成が殆ど見られなくなり、さらに、四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩は水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって、漏液状態は防止される。無負荷状態での漏液も同様に防止することができる。

次いで本発明の第二の電解コンデンサについて説明する。本発明の電解コンデンサは、陽極引き出し手段を備えた陽極電極箔と、陰極引出し手段を備えた陰極電極箔とを、セパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ陰

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

極引出し手段の封口体との接触部分に、絶縁性合成樹脂層を形成することを特徴とする。

電解コンデンサの構成は第一の電解コンデンサと同様であるが、本発明においては陰極引出し手段となるアルミニウム導体については、絶縁性合成樹脂層のコーティングを行う。

絶縁性の合成樹脂材料としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂等の熱硬化性樹脂、フッ素樹脂、ポリブタジエン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリマー、ケトン樹脂、クマロン樹脂、MBS樹脂等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。そしてこれらのものには、10重量%以下の割合で、例えばシラン系、チタネート系等のカップリング剤を配合して使用することもできる。

すなわち、上記のように表面に陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム導体の丸棒部6に、カップリング剤を塗布乾燥してカップリング剤層を形成せしめた後、あるいはカップリング剤を適用せず、加熱もしくは適当な溶剤によって調整された絶縁性合成樹脂の液状溶融物からなるコーティング剤を、吐出、コートし、その後乾燥処理することにより、アルミニウム導体上に絶縁性合成樹脂層を形成する。

あるいは、熱溶融性の合成樹脂フィルムを成形したものを丸棒部6に適用した後、加熱処理して形成してもよい。

また、コーティング方法として、丸棒部6をコーティング剤を浸漬してコーティングする方法もある。すなわち、アルミニウム導体をコーティング剤に浸漬し、その後乾燥処理し、アルミニウム導体上にコーティング層を形成する。その後に、平坦部7をメタノール溶液中に浸漬し、超音波等によってコーティング層を除去し、丸棒部6にのみ絶縁性合成樹脂層を残存させる方法である。しかしながら、この方法では、コーティング層を除去する際の調整が容易ではなく、丸棒部に精度良くコ

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

10

ーティング層を形成するには、前述した吐出、コートによる方法の方がのぞましい。

上記のように作成したリード線4、5の平坦部7を、電極箔2、3にステッチ法や超音波溶接等により機械的に接続する。ここで、リード線5を陰極箔3に接続した後、絶縁性合成樹脂を行う方法もあるが、コーティング精度を考慮すると、絶縁性合成樹脂層は、コンデンサ製造工程の前に予め形成することが好ましい。さらに、十分な漏液防止効果を得るためには、リード線5の少なくとも丸棒部6に形成されていなければならない。

ここで電解液の漏液の挙動については第一の電解コンデンサと同様であるが、本発明では、陰極引出し手段の封口体との接触部分に、絶縁性合成樹脂層を形成し、溶質として四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩を用いている。そのため、陰極引出し手段に流れる電流を抑制するため、陰極引出し手段の近傍における水酸イオンの生成が殆ど見られなくなり、さらに、四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩は水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって、漏液状態は防止される。無負荷状態での漏液も同様に防止することができる。

次いで、本発明の第三の電解コンデンサについて説明する。本発明の電解コンデンサは、陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ前記封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いたことを特徴としている。

電解コンデンサの構成は第一の電解コンデンサと同様であるが、本発明においては、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いる。過酸化物加硫に用いる加硫剤としてはケトンパーオキサイド類、

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

11

パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、  
ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類  
などを挙げることができる。具体的には、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-  
3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス-*t*-ブチル  
5 パーオキシバレレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエ  
ート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1, 3-ビス  
(*t*-ブチルパーオキシ-イソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-  
ジ-*t*-ブチルパーオキシシルヘキシ-3, *t*-ブチルパーオキシクメン、 $\alpha$ ,  
 $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼンなどを挙げることが  
10 できる。

以上のように、本発明の電解コンデンサは、封口体としてイソブチレンとイソブ  
レンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として  
過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用い、四弗化アルミニウム塩を  
含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧  
15 特性を有し、本発明に用いる封口体と電解液が有する良好な高温特性によって高温  
寿命特性も良好である。

さらに、従来の四級化環状アミジン化合物においては陰極引き出し手段の近傍で  
発生する水酸イオンとの反応による漏液傾向があったが、本発明においては、封口  
体の貫通孔とリード線の間の良好な封止性と本発明に用いる電解液が水酸イオンと  
20 の反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって漏液状態は防止され  
る。

以上、小型の電解コンデンサについて述べたが、次いで大型の第四の電解コンデ  
ンサについて述べる

本発明の電解コンデンサは、陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を  
25 備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アル  
ミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

12

収納し、このケースの開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記リベットの封口部材との接触部分に、セラミックスコーティング層を形成することを特徴とする。

- 5     そして、陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、このケースの開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記陰極引出し端子に、セラミック
- 10    スコーティングを形成することを特徴とする。

アルミニウム電解コンデンサの構造は図3に示すように、コンデンサ素子1は陽極箔と、陰極箔をセパレータを介して巻回して形成する。また陽極箔、陰極箔には陽極引き出し端子18、陰極引出し端子19がそれぞれ接続されている。

- 陽極箔は、純度99%以上のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気
- 15    化学的にエッチングして拡面処理した後、ホウ酸アンモニウムあるいはアジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

また、陰極箔は、陽極箔と同様に純度99%以上のアルミニウム箔をエッチングしたものを用いる。ここで、陽極箔と同様に、1～2Vの化成処理を行ってもよい。

- 20    陽極引き出し端子18、陰極引出し端子19はそれぞれ、純度99%以上のアルミニウム箔を用いる。

- そして、アルミニウムからなるリベット14、15を、フェノール樹脂積層板などの硬質絶縁板とゴム板などの弾性部材を張り合わせて形成された封口部材13の中央部付近に埋設する。これらのリベット14、15は丸棒部16、頭部17から
- 25    になっている。

本発明においては、陰極側のリベット15に、セラミックスコーティング層のコ

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

13

ーティングを行う。すなわち、リベット15の丸棒部16に、金属アルコキシド系セラミックスからなるコーティング剤を吐出、コートし、その後乾燥処理することにより、アルミニウム導体上にコーティング層を形成する。ここで、漏液防止効果を考慮すると、リベット15の少なくとも丸棒部16に形成されなければならない。

- 5 また、コーティングする前に、リベットに化成処理を行って、表面に陽極酸化皮膜を形成すると、さらに好適である。

ここで用いるセラミックスコーティング材料及び、コーティング方法については、第一の電解コンデンサと同様である。

- 10 上記のように作成したリベット14、15を、フェノール樹脂積層板などの硬質絶縁板とゴム板などの弾性部材を張り合わせて形成された封口部材13の中央部付近に埋設する。そして、リベット14、15の頭部17に外部端子20を設け、リベット14、15の端部を加締めて、この外部端子20を固着する。

ここで陰極側リベット15に代えて、陰極引出し端子19に、同様にコーティングを行ってもよい。

- 15 そして、上記のように構成したコンデンサ素子1に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。電解液は、第一の電解コンデンサと同様のものを用いる。

- 1 以上のような電解液を含浸したコンデンサ素子1の電極引出し端子を、リベット14、15の下端部に接続し、コンデンサ素子1を有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納する。そして、外装ケース10の開口端部に、封口部材13をを挿入し、さらに外装ケース10の端部を絞り加工及びカール加工することにより電解コンデンサの封口を行う。
- 20

- このような大型の電解コンデンサにおいても、小型の電解コンデンサについて述べた陰極リード線5と陰極箔との間の電気化学的な関係が、陰極側リベット15、又は陰極引出し端子19と陰極箔との間に、同様に存在して、漏液が発生しているものと思われる。これに対して、本発明においては、陰極側リベット15、又は陰極引出し端子19に、セラミックスコーティング層を形成しているので、負荷、無
- 25

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

14

負荷の双方において、陰極側リベット15、又は陰極引出し端子19に電流が流れることがなく、漏液が防止されているものと考えられる。

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、漏液特性も良好である。また、高温寿命特性も良好である。

5 次いで大型の第五の電解コンデンサについて述べる。

本発明の電解コンデンサは、陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、このケースの開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリ  
10 ベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記リベットの封口部材との接触部分に、絶縁性合成樹脂層を形成することを特徴とする。

そして、陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、このケース  
15 の開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記陰極引出し端子に、絶縁性合成樹脂を形成することを特徴とする。

電解コンデンサの構成は第四の電解コンデンサと同様であるが、本発明においては、陰極側のリベット15に、絶縁性合成樹脂層のコーティングを行う。すなわち、  
20 リベット15の丸棒部16に、絶縁性の合成樹脂材料からなるコーティング剤を吐出、コートし、その後乾燥処理することにより、アルミニウム導体上にコーティング層を形成する。ここで、漏液防止効果を考慮すると、リベット15の少なくとも丸棒部16に形成されなければならない。また、コーティングする前に、リベットに化成処理を行って、表面に陽極酸化皮膜を形成すると、さらに好適である。

25 ここで用いる絶縁性合成樹脂材料及び、コーティング方法については、第二の電解コンデンサのものと同様である。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

15

ここで電解液の漏液の挙動については第四の電解コンデンサと同様であるが、本発明においては、陰極側リベット15、又は陰極引出し端子19に、絶縁性合成樹脂層を形成しているため、負荷、無負荷の双方において、陰極側リベット15、又は陰極引出し端子19に電流が流れることがなく、漏液が防止されているものと考えられる。

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、漏液特性も良好である。また、高温寿命特性も良好である。

さらに、本発明の第一ないし第五の電解コンデンサにおいて、電極箔として、リン酸処理を施した電極箔を用いる。陽極電極箔、陰極電極箔の片方でも本発明の効果はあるが、両方に用いると両電極箔の劣化が抑制されるので通常は両方に用いる。通常高純度のアルミニウム箔に化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施してエッチング箔とするが、本発明の電極箔としては、このエッチング工程での交流エッチングの前処理、中間処理、または後処理にリン酸塩水溶液浸漬処理を行う等によって得たエッチング箔を陰極電極箔として用いる。そして、このエッチング箔もしくはリン酸処理を施していないエッチング箔にリン酸化を施すか、化成前、中間、または後処理にリン酸浸漬を行った電極箔を陽極電極箔として用いる。

また、前記の電解コンデンサ用電解液にリン化合物を添加すると本発明の効果は向上する。このリン化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。また、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。

さらに、以下のような、縮合リン酸又はこれらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、



WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

16

ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

- 5 添加量は0.05～3wt%、好ましくは0.1～2wt%である。

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性はさらに良好である。すなわち、四弗化アルミニウム塩を用い、高温寿命試験を行った場合、電解液中の水分によって電解液と電極箔との反応性が大きくなって特性に影響を与えるが、以上の電解コンデンサはリン酸処理を施した電極箔を用いているので、電解液と電極箔の反応が抑制されて、高温寿命特性はさらに安定する。

10

#### (第1実施例)

次にこの発明の第一の電解コンデンサについて実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は従来と同じ構造をとっているので、図1、図2に示すように、コンデンサ素子1は陽極電極箔2と陰極電極箔3をセパレータ11を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し用のリード線4、陰極引出し用のリード線5がそれぞれ接続されている。

15

これらのリード線4、5は、電極箔に当接する接続部7とこの接続部7と一体に形成した丸棒部6、および丸棒部6の先端に固着した外部接続部8からなる。また、接続部7および丸棒部6は99%のアルミニウム、外部接続部8は銅メッキ鉄鋼線(以下CP線という)からなる。このリード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処理により酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜が形成されている。このリード線4、5は、接続部7においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両極電極箔2、3に電氣的に接続されている。

20

25

陽極電極箔2は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

17

は電気化学的にエッチングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口部に封口体9を装着するとともに、外装ケース10の端部に絞り加工を施して外装ケース10を密封する。封口体9は、例えばブチルゴム等の弾性ゴムからなり、リード線4、5をそれぞれ導出する貫通孔を備えている。

そして、陰極引出し手段に用いるアルミニウム導体の丸棒部6の表面に、セラミックスコーティング層を形成する。このセラミックスコーティング層は、丸棒部6に $Al_2O_3$ と $SiO_2$ の金属アルコキシド系セラミックスからなるコーティング剤を吐出し、180℃で10秒間熱処理し、次いで再度前記コーティング剤を吐出した後、再び180℃で10秒間熱処理し、さらに、180℃20分間熱処理して形成する。

また、電解液Aとしてγ-ブチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム塩（25部）を溶解したもの、電解液Bとしてγ-ブチロラクトン（80部）を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム（20部）を溶解したものを用いた。なお、比較例として電解液C、γ-ブチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムフタル酸水素塩を溶解したものを用いた。

以上のように構成した電解コンデンサの定格電圧は、電解液A、Cを用いたものについては16V、電解液Bを用いたものについては100Vである。これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は125℃、2000時間負荷、105℃、2000時間無負荷である。その結果を（表1-1）～（表1-4）に示す。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

18

(表 1-1)

	電解液	コーティング層	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 1	A	あり	401	0.028	-12.1	0.043	0/25
比較例 1	C	—	406	0.047	-10.1	0.141	6/25

(表 1-2)

	電解液	コーティング層	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 1	A	あり	402	0.028	- 5.4	0.034	0/25
比較例 1	C	—	407	0.045	- 4.3	0.051	7/25

5 (表 1-3)

	電解液	コーティング層	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 2	B	あり	22.8	0.011	-6.5	0.025	0/25

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

19

(表 1 - 4)

	電解液	コーティング層	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 2	B	あり	22.7	0.012	-0.9	0.015	0/25

(表 1 - 1) 、 (表 1 - 2) から分かるように、実施例の電解コンデンサは比較例に比べて、 $\tan \delta$  が低く、125 °C の  $\tan \delta$  の変化が小さく高温寿命特性が良好であり、

漏液も防止されている。さらに、(表 1 - 3) 、 (表 1 - 4) から明らかなように、定格電圧 100 V の初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する 100 V 級の電解コンデンサを実現している。

#### (第 2 実施例)

次にこの発明の第二の電解コンデンサについて実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は第一の電解コンデンサと同じ構造をとっており、使用した電解液、特性評価内容も同様であるが、本発明においては、陰極引出し手段に用いるアルミニウム導体の丸棒部 6 の表面に、絶縁性合成樹脂層を形成する。この絶縁性合成樹脂層は、エポキシ樹脂 97 重量部に、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン 3 重量部を混合し、吐出法によって、丸棒部にコーティングした後、乾燥して形成した。その結果を (表 2 - 1) ~ (表 2 - 4) に示す。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

20

(表 2-1)

	電解液	コーティング層	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 3	A	あり	402	0.028	-12.1	0.042	0/25
比較例 2	C	—	406	0.048	-10.2	0.141	6/25

(表 2-2)

	電解液	コーティング層	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 3	A	あり	402	0.027	-5.4	0.033	0/25
比較例 2	C	—	408	0.045	-4.3	0.053	7/25

5

(表 2-3)

	電解液	コーティング層	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 4	B	あり	22.9	0.011	-6.5	0.024	0/25

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

21

(表 2 - 4)

	電解液	コーティング層	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta$ Cap (%)	$\tan \delta$	
実施例 4	B	あり	22.8	0.012	-0.8	0.015	0/25

(表 2 - 1) 、 (表 2 - 2) から分かるように、実施例の電解コンデンサは比較例に比べて、 $\tan \delta$ が低く、125℃の $\tan \delta$ の変化が小さく高温寿命特性が良好であり、漏液も防止されている。さらに、(表 2 - 3) 、 (表 2 - 4) から明らかなように、定格電圧100Vの初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する100V級の電解コンデンサを実現している。

## (第3実施例)

次にこの発明の第三の電解コンデンサについて実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は第一の電解コンデンサと同じ構造をとっているが、本発明においては、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いる。比較例としてイソブチレンとイソプレンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーをキノイド加硫したブチルゴムを用いた。

また、電解液は第一の電解コンデンサの場合と同様である。

以上のように構成した電解コンデンサの定格電圧は、電解液A、Cを用いたものについては16V、電解液Bを用いたものについては100Vである。これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は125℃、1000時間負荷、105℃、1000時間無負荷である。その結果を(表3-1)～(表3-4)に示す。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

22

(表 3 - 1)

	電解液	封口体	初期特性		125 °C-1000 時間負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	tan $\delta$	$\Delta$ Cap (%)	tan $\delta$	
実施例 5	A	過酸化物	400	0.028	-7.6	0.034	0/25
比較例 3	A	キノイド	401	0.028	-7.8	0.038	5/25
比較例 4	C	過酸化物	405	0.047	-6.1	0.060	0/25

(表 3 - 2)

	電解液	封口体	初期特性		105 °C-1000 時間無負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	tan $\delta$	$\Delta$ Cap (%)	tan $\delta$	
実施例 5	A	過酸化物	400	0.028	-6.0	0.032	0/25
比較例 3	A	キノイド	400	0.028	-6.6	0.036	7/25
比較例 4	C	過酸化物	400	0.028	-4.2	0.048	0/25

(表 3 - 3)

	電解液	封口体	初期特性		125 °C-1000 時間負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	tan $\delta$	$\Delta$ Cap (%)	tan $\delta$	
実施例 6	B	過酸化物	22.8	0.011	-2.1	0.019	0/25

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

23

(表 3 - 4)

	電解液	封口体	初期特性		105 °C-1000 時間無負荷		漏液
			Cap ( $\mu$ F)	tan $\delta$	$\Delta$ Cap (%)	tan $\delta$	
実施例 6	B	過酸化物	22.9	0.011	-0.9	0.014	0/25

(表 3 - 1) 、 (表 3 - 2) から分かるように、実施例の電解コンデンサは比較例に比べて、tan  $\delta$  が低く、125 °C の tan  $\delta$  の変化が小さく高温寿命特性が良好であり、漏液も防止されている。さらに、(表 3 - 3) 、 (表 3 - 4) から明らかなように、定格電圧 100 V の初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する 100 V 級の電解コンデンサを実現している。

## (第 4 実施例)

次いで、大型の第四の電解コンデンサについて実施例を示して説明する。実施例 7 として電解コンデンサの構造は図 3 に示すように、コンデンサ素子 1 は陽極電極箔と陰極電極箔をセパレータを介して巻回して形成する。また、陽極電極箔、陰極電極箔には陽極引出し端子 18、陰極引出し端子 19 がそれぞれ接続されている。

陽極電極箔は、純度 99.9 % のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

また、陰極電極箔は、陽極電極箔と同様に純度 99.9 % のアルミニウム箔をエッチングし、1 V で化成処理したものをを用いる。

陽極引出し端子 18、陰極引出し端子 19 は、99 % のアルミニウム箔を用いる。

上記のように構成したコンデンサ素子 1 に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。

次いで、99 % のアルミニウムからなり、丸棒部 16 と頭部 17 を含むリベット



WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

24

14、15を形成する。

そして、陰極側のリベット15の丸棒部16の表面に、実施例3として、セラミックスコーティング層を形成する。

次に、リベット14、15を、フェノール樹脂積層板などの硬質絶縁板とゴム板などの弾性部材を張り合わせて形成された封口部材13の中央部付近に埋設する。  
そして、頭部17に、外部端子20を設け、リベット14、15の端部を加締めて、この外部端子20を固着する。

また、実施例8として、リベット15の丸棒部16に代えて、陰極引出し端子19の表面に、セラミックスコーティング層を形成した。

10    なお、上記の電解液およびセラミックスコーティング層については、第一の電解コンデンサと同様である。

そして、コンデンサ素子1の電極引出し端子をリベット14、15の下端部に接続した後、コンデンサ素子1を有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納する。

15    そして、外装ケース10の開口端部に、封口部材13を挿入し、さらに外装ケース10の端部を絞り加工及びカール加工することにより電解コンデンサの封口を行う。

以上のように構成した電解コンデンサと、比較例5としてリベットにセラミックスコーティング層を形成しなかった電解コンデンサとを比較した。条件は、105℃で2000時間、16Vを負荷し、その後の電解液の漏液の有無について判定を行った。その結果を（表4-1）に示す。また、105℃で2000時間放置し、同様に電解液の漏液の有無について判定を行った。その結果を（表4-2）に示す。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

25

(表 4-1)

	電解液	コーティング層	漏液
実施例 7	A	陰極リベット	0/25
実施例 8	A	陰極引き出し端子	0/25
比較例 5	C	—	5/25

(表 4-2)

	電解液	コーティング層	漏液
実施例 7	A	陰極リベット	0/25
実施例 8	A	陰極引き出し端子	0/25
比較例 5	C	—	5/25

- 5 (表 4-1)、(表 4-2) から明らかなように、負荷、無負荷の両方において、本願発明においては、漏液は発生していない。

(第 5 実施例)

- 次いで、大型の第五の電解コンデンサについて実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は第四の電解コンデンサと同様であるが、本発明においては、陰極側のリベット 15 の丸棒部 16 の表面に、実施例 9 として、絶縁性合成樹脂層を形成する。
- 10

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

26

また、実施例 10 として、リベット 15 の丸棒部 16 に代えて、陰極引出し端子 19 の表面に、絶縁性合成樹脂層を形成した。比較例 6 として、リベットに絶縁性合成樹脂層を形成しなかった以外は実施例 9、10 と同様に構成した電解コンデンサを比較した。

- 5 なお、上記の電解液および絶縁性合成樹脂層については、第二の電解コンデンサと同様であり、特性評価内容は第四の電解コンデンサと同様である。これらの結果を（表 5-1）、（表 5-2）に示す。

（表 5-1）

	電解液	コーティング層	漏液
実施例 9	A	陰極リベット	0 / 25
実施例 10	A	陰極引き出し端子	0 / 25
比較例 6	C	—	5 / 25

10 （表 5-2）

	電解液	コーティング層	漏液
実施例 9	A	陰極リベット	0 / 25
実施例 10	A	陰極引き出し端子	0 / 25
比較例 6	C	—	5 / 25

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

27

(表5-1)、(表5-2)から明らかなように、負荷、無負荷の両方において、本願発明においては、漏液は発生していない。

そして、以上のような第一ないし第五の電解コンデンサにおいて、陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた場合、高温寿命特性はさらに向上し、加えてりん化合物を電解液に添加すると高温寿命特性はより向上した。

#### 産業上の利用可能性

この発明の第一および第二の電解コンデンサによれば、陰極引出し手段またはリベットの封口部材との接触部分に、セラミックスコーティング層を形成し、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

また、この発明の第三の電解コンデンサによれば、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用い、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好で、さらに漏液特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

また、この発明の第四および第五の電解コンデンサによれば、陰極引出し手段またはリベットの封口部材との接触部分に、絶縁性合成樹脂層を形成し、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

28

## 請求の範囲

1. 陽極引き出し手段を備えた陽極電極箔と、陰極引き出し手段を備えた陰極電極箔とを、セパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ陰極引き出し手段の封口体との接触部分に、セラミックスコーティング層を形成することを特徴とする電解コンデンサ。
2. 陰極引き出し手段は、丸棒部と平坦部とからなるアルミニウム導体を含み、セラミックスコーティング層は、前記丸棒部にコンデンサ製造工程の前に予め形成してなる請求項1記載の電解コンデンサ。
3. セラミックスコーティング層は、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ の中から選ばれた一種又は二種以上を用いた金属アルコキシド系セラミックスからなるコーティング剤を用いて、形成する請求項1記載の電解コンデンサ。
4. 陽極引き出し手段を備えた陽極電極箔と、陰極引き出し手段を備えた陰極電極箔とを、セパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ陰極引き出し手段の封口体との接触部分に、絶縁性合成樹脂層を形成することを特徴とする電解コンデンサ。
5. 陰極引き出し手段は、丸棒部と平坦部とからなるアルミニウム導体を含み、絶縁性合成樹脂層は、前記丸棒部にコンデンサ製造工程の前に予め形成してなる請求項4記載の電解コンデンサ。
6. 陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

29

む電解液を用い、かつ前記封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いた電解コンデンサ。

7. 陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、このケースの開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記リベットの封口部材との接触部分に、セラミックスコーティング層を形成することを特徴とする電解コンデンサ。
8. 陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、このケースの開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記陰極引出し端子に、セラミックスコーティング層を形成することを特徴とする電解コンデンサ。
9. 陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、このケースの開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記リベットの封口部材との接触部分に、絶縁性合成樹脂層を形成することを特徴とする電解コンデンサ。
10. 陽極引出し端子を備えた陽極箔と陰極引出し端子を備えた陰極箔の間にセパレータを介在させ巻回したコンデンサ素子に、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸し、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、このケースの開口端部を、前記陰極引出し端子と外部端子とを接続するリベットを備えた封口部材で封口してなる電解コンデンサにおいて、前記陰極引出し端子に、絶縁性合成樹脂

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

30

脂層を形成することを特徴とする電解コンデンサ。

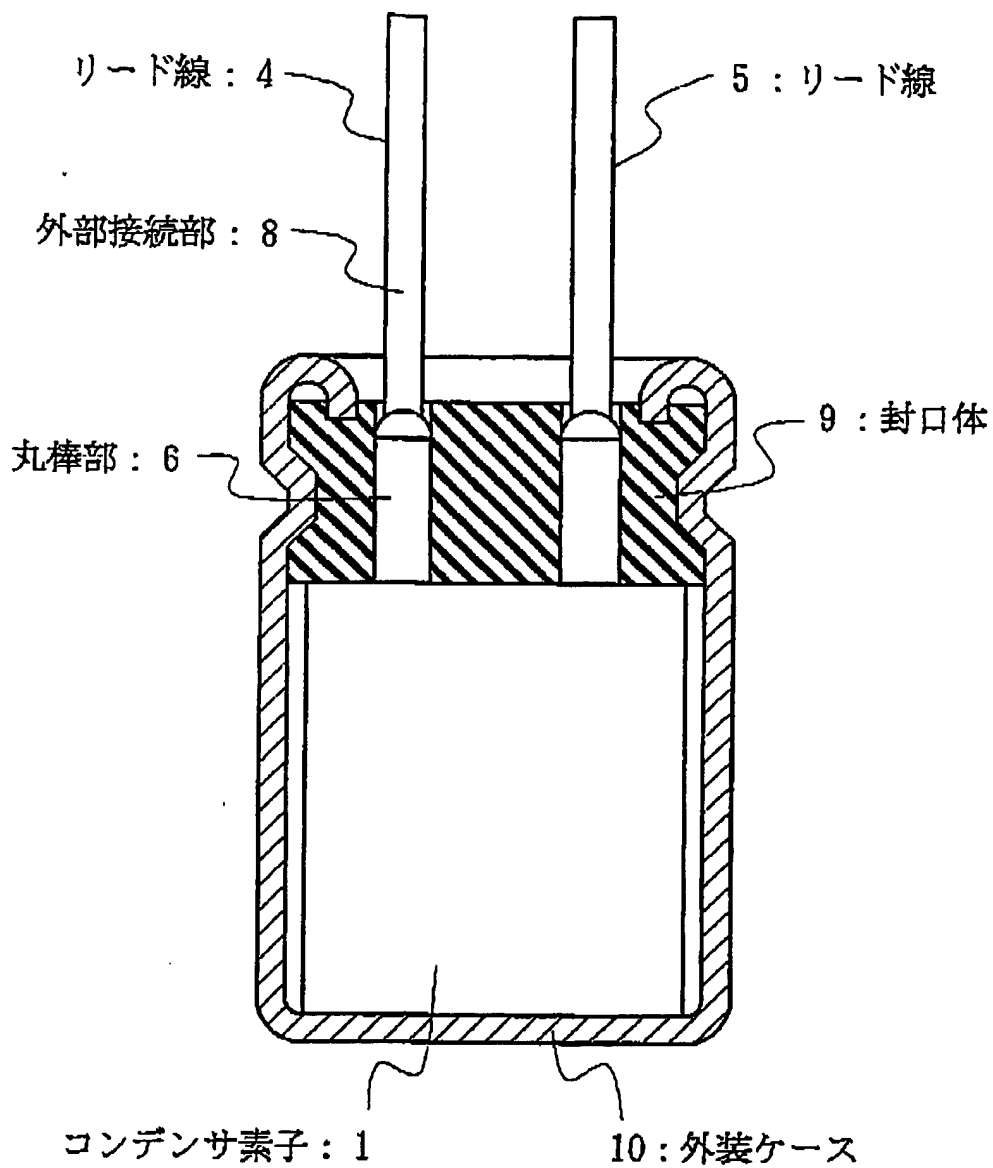
11. 陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた請求項1ないし10記載の電解コンデンサ。

WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

1/3

FIG.1



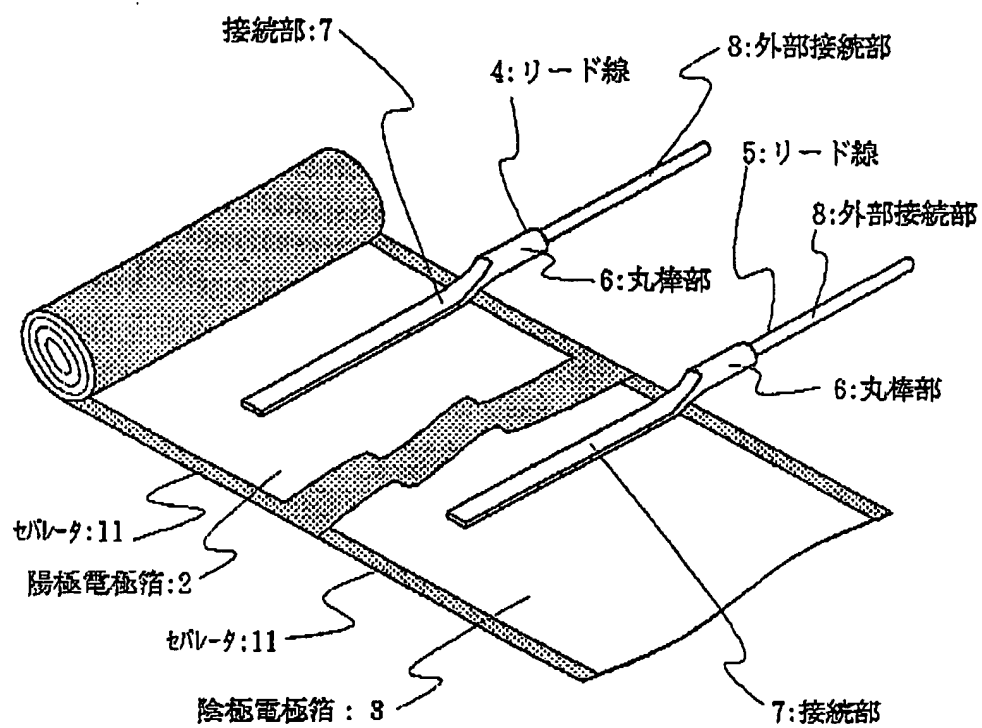


WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

2/3

FIG.2

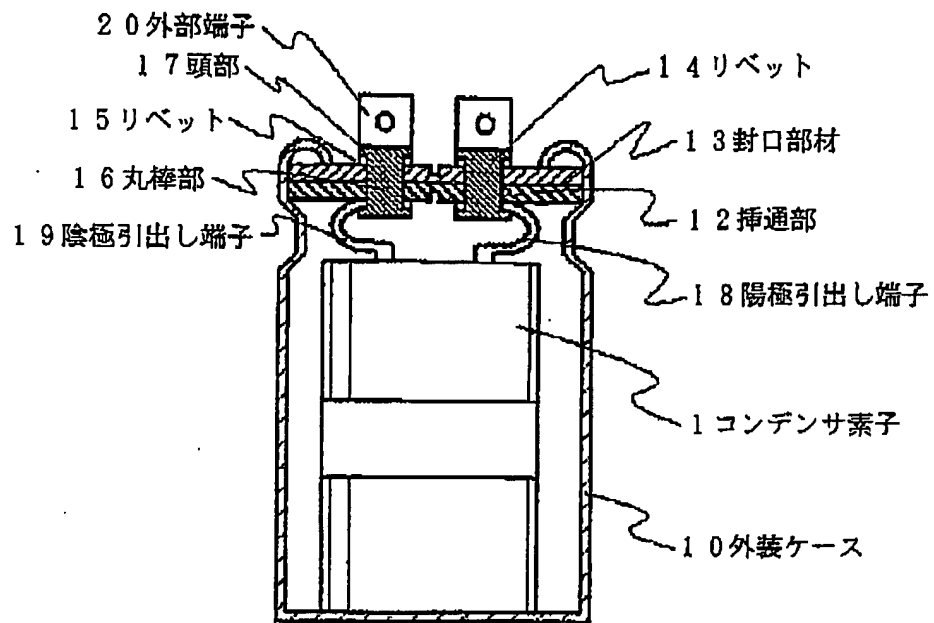


WO 2004/042757

PCT/JP2003/014216

3/3

FIG.3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14216

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/035, 9/008, 9/10, 9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01G9/035, 9/008, 9/10, 9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-135365 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 21 May, 1999 (21.05.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2001-326143 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 January, 2004 (29.01.04)Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/14216

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/035, 9/008, 9/10, 9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01G 9/035, 9/008, 9/10, 9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-135365 A (日本ケミコン株式会社) 1999. 05. 21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-326143 A (日本ケミコン株式会社) 2001. 11. 22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「I」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8916  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 大澤 孝次

5R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565